

PCT/JP 03/04039

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03 #2

10/509547
Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月15日

REC'D 20 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-332555

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP 2002-332555]

出 願 人

Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

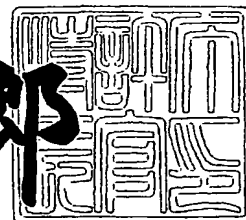
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3042131

【書類名】 特許願

【整理番号】 1025012

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C22C 88/02

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 本間 穂高

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 中村 修一

【特許出願人】

 【識別番号】 000006655

 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092624

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113918

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 亀松 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法と方向性電磁鋼板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035～0.1%、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、
 casting、熱延し、引き続き熱延板焼鈍を1100℃以下900℃以上で行い、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項2】 前記熱延板焼鈍を施した後の鋼板を、50℃/sec以下の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項1記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項3】 質量%で、Si：2%～4.5%、Ti：0.1%～0.4%、C：0.035～0.1%、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、
 casting、熱延、熱延板焼鈍、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、次いで700℃以上の温度で平坦化焼鈍を行い、更に絶縁被膜を形成することを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の方法で製造された方向性電磁鋼板に、磁区細分化処理を施したことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気機器に用いられる軟磁性材料である一方向性電磁鋼板および二方向性電磁鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】

方向性電磁鋼板は変圧器、回転機、リアクトル等の鉄心材料として、工業的に最も一般的に用いられる軟磁性材料である。方向性電磁鋼板は、物理学で用いら

れるミラー指数で $\langle 100 \rangle$ と表現される、結晶の格子を基準にした際の最も容易に磁化される方位を、各結晶粒毎に比較的揃えられており、従って多結晶鋼板でありながら単結晶鋼板であるかのごとく特定方向への磁化特性が優れた、工業製品として望ましい材料である。方向性電磁鋼板は、一般に二次再結晶と呼ばれる現象を活用して結晶の磁化容易軸を特定方向に揃えるのであるが、工業技術として公に開示された例は P. N. Goss による特許文献 1、田口と坂倉の特許文献 2、今井と斎藤の特許文献 3 等である。当該技術に依れば、二次再結晶はシリコンを多く含んだ鋼に、インヒビターと通称される第二分散相として MnS 他、種々の化合物を析出させ、冷間圧延と焼鈍を組み合わせることで二次再結晶を発現させている。

【0003】

ところで、これらの製造方法の共通の特徴として、冷延後、仕上焼鈍に先立って、脱炭焼鈍を行うということがある。炭素は二次再結晶の進行それ自体には全く不要な元素であるが、特許文献 2 の方法では、MnS と AlN を適切に分布析出させるための成分、即ち二次再結晶の準備のための元素であり、二次再結晶のための焼鈍工程前に鋼中から除去しなければならない。また、この方法では、熱延に先立って鋼塊またはスラブの加熱を 1350°C 以上という超高温で実施しなければならない。

【0004】

この負担を回避するために菅らは特許文献 4 に開示される新たな技術を発明し、この方法であれば炭素を予め鋼中に含有させる必要性が低下し脱炭焼鈍を省略する事も可能と考えられるが、しかしこの方法では冷間圧延から二次再結晶焼鈍に至るまでに鋼板外部から窒素を鋼中にドーピングする必要があり結果としての焼鈍工程導入は避けられない。結論的に言えば、従来技術においては、二次再結晶の冶金原理に鑑みて元来不要な脱炭焼鈍もしくは冷延と二次再結晶焼鈍に挟まれた独立工程としての焼鈍工程を、省略することが困難である。

【0005】

この課題については、河面らによる発明例えば特許文献 5 等が更なる検討対象と成りうる。彼らは旧来の方法を応用し、溶製段階で鋼中に炭素を含有させず、

二次再結晶鋼板を得ることに成功した。しかし実際には二次再結晶焼鈍に先立つ冷延後の焼鈍を完全には省略できない。なぜなら、方向性電磁鋼板の製品要件である皮膜を形成するために、鋼板表面に僅かな酸化層を形成させて二次再結晶焼鈍に必要な焼鈍分離剤の一部と反応させなければならず、そのための湿潤雰囲気中焼鈍を導入する方が技術的に容易であったのである。さらにはやはり、熱延に先立つ鋼塊あるいはスラブの加熱温度が1350℃以上の超高温でなければならず大きな負担を強いられる技術であることに変わりはない。

【0006】

これに対して、本発明者らは、鋼にTi, Cを適量添加しTiC析出物をインヒビターとして析出させて、冷延板を直接仕上焼鈍に供する事で方向性電磁鋼板を製造する方法を開発した。この方法に依れば、二次再結晶後不要となったTiCインヒビターはやがて鋼板表面に偏析析出し皮膜様となって、方向性電磁鋼板の製品要件を満たすことになる。即ち、仕上焼鈍に先立つ鋼板表面での酸化層形成を不要とすることができる。さらにはスラブ加熱温度は1250℃と普通鋼と同等であり、負担の少ない製造技術として成立しうることを明らかにした。

【0007】

ところが、TiCインヒビターには改善すべき点があった。それ以前に用いられていた、例えばMnSやAlNは、SやNが鉄中にさほど固溶限を持たないため分解しにくく、二次再結晶が発現する高温においても粒界移動選択のためのピン止め力を大いに発揮するのであるが、TiCは高温でのピン止め力が比較的容易に劣化しやすい。そのため、二次再結晶そのもの、あるいは良好な結晶方位を持って二次再結晶したものの歩留まりが低下し、工業的な生産が不安定化しやすく、そしてこの事実は、例えば工業的に20tになるような大型コイル状で生産する時、コイル表面と内部の間の熱伝達に時間がかかるため内部を二次再結晶最適温度に持ちきたそうとすると表面部の温度が上がりすぎて部分的に二次再結晶不良を生じて歩留まり低下をもたらすことになる。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第1965559号公報

【特許文献2】

特公昭33-4710号公報

【特許文献3】

特公昭38-8214号公報

【特許文献4】

特開昭59-56522号公報

【特許文献5】

特開昭55-73818号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、脱炭焼鈍を省略する技術としてTiCをインヒビターとして用い、またTiC皮膜を密着性を高め、二次再結晶を安定して発現せしめた方向性電磁鋼板の製造方法を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが第一課題と捉え検討に着手したのは、二次再結晶のためのTiC析出分散相の熱的安定化であった。そこで先ず、工業生産時に発生が想定しうる様々な仕上焼鈍熱サイクルを実験室で再現し、その過程でのTiC析出物の分布状態および結晶粒界の移動変化等を詳細に解析した。その結果明らかになったのは、鋼中に析出しているTiCの総量は必ずしも減少せず、むしろTiCの析出サイズが大きくなってその個数が減る事により粒界移動阻止力が低下する事を突き止めた。すなわち析出物のピン止め力はその数およびその断面積に比例するが、総量一定で析出サイズが大きくなると数はサイズの3乗で減少し断面積はサイズの2乗で増加し、その結果ピン止め力は析出サイズに反比例して減少するのである。

【0011】

即ち精錬、鑄造、熱延を通して鋼中に微細に分散したTiC析出物は、仕上焼鈍で二次再結晶が発現するまでにその形態を変化させるのであり、安定した二次再結晶を得るためには変化後のTiC分散が最適となるよう予測されるような分

散状態を冷延板で実現しておかなければならない。そのための中心となる工程が熱延のスラブ加熱であり、微細分散のために先ず一度TiCを完全に固溶させ析出させる。ところが析出のための冷却過程において、熱延はライン長、通板速度が現実的に制約を受けるため、必ずしもTiCを理想的に分散させ得る冷却を制御できるわけでは無い。加工は当然高温で行う必要がある一方、巻取りではある程度冷却が必要であり、しかしながら冷却しすぎると巻取りが困難になるばかりでなく鋼板に傷をつける。また冷却速度を遅くしようとする時間をかけねばならず、その為にはライン長を長くするか通板速度を下げるかしかなく、また全長通板中に板温度が変わって加工組織、ひいては析出状態に不均一を与え、望ましい事では無い。

【0012】

そこで、本発明者らは熱延後、熱延板焼鈍工程を組み込む事でこの困難を解決する事を試みた。即ち一度熱延板を熱延温度まで上げ、その後最適な冷却を適用する事で、全長に安定した熱履歴を与えさらには熱延で実現できなかった冷却サイクルを実現する事を試みた。その結果、熱延板をまず1000℃程度まで加熱し、その後比較的ゆっくりと冷却する事でTiCの析出を促進し、かつ巻取りに相当する工程を取り除く事で必要以上の粗大化を防止することが出来た。例えば、図1にはスラブ加熱を1250℃で行ったときの熱延板および、その熱延板を1050℃で焼鈍し、900℃まで2分かけて炉冷し、その後空冷した板のTiCの電子顕微鏡観察結果および引き続き冷延、仕上焼鈍を行って得られた二次再結晶組織を示す。熱延板焼鈍によってTiC析出物の大きさ、数、分布状態が大きく変化し、それが二次再結晶の安定化に大きく寄与したことが示されている。

【0013】

これらの知見を元に様々な焼鈍、冷却を適用しながら二次再結晶検証実験を進め、極めて安定した二次再結晶が確かに実現され、新たな発明の根幹技術となりうる事を知見した。そして皮膜形成状態の分析、製品板の磁気特性評価を通じて本発明を完成させた。即ち、本発明の骨子は以下の通りである。

(1) 質量%で、Si: 2%~4.5%、Ti: 0.1%~0.4%、C: 0.035~0.1%、残部Feおよび不可避免の不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延

し、引き続き熱延板焼鈍を 1100°C 以下 900°C 以上で行い、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施すことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(2) 熱延板焼鈍を施した後の鋼板を、 $50^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下の冷却速度で冷却することを特徴とする (1) 記載の皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法

(3) 質量%で、 $\text{Si} : 2\% \sim 4.5\%$ 、 $\text{Ti} : 0.1\% \sim 0.4\%$ 、 $\text{C} : 0.035 \sim 0.1\%$ 、残部 Fe および不可避的不純物からなる鋼を、鑄造し、熱延、熱延板焼鈍、冷延を施して製品板厚とした後、高温焼鈍を施し、次いで 700°C 以上の温度で平坦化焼鈍を行い、更に絶縁被膜を形成することを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板の製造方法。

(4) (1) ないし (3) のいずれかに記載の方法で製造された方向性電磁鋼板に、磁区細分化処理を施したことを特徴とする皮膜密着性に優れた方向性電磁鋼板。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の構成要件を限定した理由について述べる。

【0015】

先ず鋼の成分について述べる。 Si 量は、 4.5% を超えると脆化が激しくなり、スリット、剪断等の加工で所定の形状を得ることが困難になることから 4.5% 以下とした。 2% を下回ると、商用周波数における使用で発生するエネルギー損失のうちの渦電流損が増大して磁気特性が劣化するので、 2% 以上とした。

【0016】

Ti は 0.1% を下回ると、電気機器成型時の熱処理で TiC 皮膜の分解が発生するので 0.1% 以上とした。 0.4% を超えると同じ熱処理時に雰囲気と反応して鋼中に介在物を発生させるので 0.4% 以下とした。

【0017】

C は溶製時点で 0.035% を下回ると冷延後の高温焼鈍で二次再結晶が発現しないので 0.035% 以上とした。 0.1% を超えると、二次再結晶完了後の

純化焼鈍で鋼中の炭素量を 0. 0 0 0 5 % 以下とすることが困難なので 0. 1 % 以下とした。

【 0 0 1 8 】

熱延板焼鈍温度は上限を 1 1 0 0 °C、下限を 9 0 0 °C とした。この温度範囲外では、焼鈍時間、冷却速度を如何様に変えても安定した二次再結晶組織が得られなかった。特に高温側では全面細粒と呼ばれる二次再結晶粒が一つも現れない組織となってしまったので、上限を 1 1 0 0 °C とした。9 0 0 °C 未満とすると比較的多数の粗粒が得られるが結晶方位は劣悪でまた細粒交じりの組織となり磁気特性が劣悪なので下限を 9 0 0 °C とした。

【 0 0 1 9 】

冷却速度については、焼鈍温度が 1 0 0 0 °C から 1 0 5 0 °C の間では比較的急速な冷却でも二次再結晶組織が得られたが、冷却速度が 5 0 °C / s e c 以下の方が磁気特性が良好で、特に焼鈍温度が 1 1 0 0 °C 近く、あるいは 9 0 0 °C 近くのときは 5 0 °C / s e c 以上であると特性が悪くなる傾向が見られた。

【 0 0 2 0 】

二次再結晶および純化を完遂するために仕上焼鈍は高温で行うが、そのためにコイルの巻状態如何では自重で形状が若干ひずむ事がある。電気機器に組み込む際にはこれを形状矯正する必要があり、そのために平坦化焼鈍を行う事が有用である。

【 0 0 2 1 】

本発明における仕上焼鈍後、鋼板表面に T i C からなる極めて密着性良く強固な皮膜が形成されるが、これは完全な絶縁体ではないので、電気機器に組み込む際の特性向上を図るために絶縁コーティングの塗布、焼き付けを行うことは有用である。

【 0 0 2 2 】

このようにして、得られた方向性電磁鋼板の表面に傷導入、歪み付与、溝形成および異物混入のいずれかの公知の手段によって磁区を細分化すると鉄損が大きく低減する効果がある。T i C 皮膜材にこのような処置を施した場合、T i C 皮膜を有さない従来の材料に比べて皮膜の軟化、張力の低下が見られず極めて有利で

ある。

【0023】

なお、同様の技術が{100}<001>方位粒の二次再結晶組織で特徴づけられる二方向性電磁鋼板の製造に適用されることも確認した。ここにおいて、冷間圧延は、熱延長手方向と幅方向に交互に実行されなければならないが、その間に焼鈍を挟む必要はなく、その意味で二段冷延法ではない。

【0024】

【実施例】

以下、実施例により更に詳しく本発明を説明する。

<実施例1>

Si:3.5%、Ti:0.2%、C:0.05%を含有した鋼を真空溶製し、180mm厚み450mm幅で連続鑄造して4tスラブとし、1250℃でスラブ加熱した後2.3mm厚まで熱延し、表1に示す条件で熱延板焼鈍を施した後酸洗し、さらに6連タンデム冷延機で0.23mm厚まで冷延してコイル状に巻取り、乾水素中で950℃まで加熱した後2時間保定し、さらに1150℃まで昇温して20時間保持した。熱延板焼鈍の冷却速度は冷却水量、通板速度、冷却水への添加物等を変化させて制御した。その後コイルを展開し長さ100mおきに試料採取して幅エッジから50mm、150mm、250mm、350mm位置でエプシュタイン試料を作成し、合計200点の磁気測定を行い得られたB8値の平均値を表1に掲げた。比較材においては二次再結晶不良を発生する個所が多く、その評価はB8値で行うのが簡便かつ明瞭であるので、平均B8値が低いのは安定生産が為されなかった事を意味する場合もある。

【0025】

表1中、本発明材に絶縁コーティングを塗布し、さらに表2に掲げる磁区制御方法を適用し鉄損を評価したところ、下記の特性が得られた。本発明材において磁区制御効果が明瞭に現れている。

【0026】

【表 1】

表 1

符号		磁性B8 (T)	
A	昇温 2 分→1150°C 2 分保定→大気放冷	1.78	比較材
B	昇温 2 分→1100°C 2 分保定→大気放冷	1.91	本発明
C	昇温 2 分→1050°C 2 分保定→大気放冷	1.92	本発明
D	昇温 2 分→1000°C 2 分保定→大気放冷	1.91	本発明
E	昇温 2 分→950°C 2 分保定→大気放冷	1.91	本発明
F	昇温 2 分→900°C 2 分保定→大気放冷	1.90	本発明
G	昇温 2 分→850°C 2 分保定→大気放冷	1.81	比較材
H	昇温 2 分→1100°C 2 分保定 →20°C/sec冷却	1.92	本発明
I	昇温 2 分→1100°C 2 分保定 →40°C/sec冷却	1.90	本発明
J	昇温 2 分→1100°C 2 分保定 →50°C/sec冷却	1.90	本発明
K	昇温 2 分→1100°C 2 分保定 →60°C/sec冷却	1.81	比較材
L	昇温 2 分→1100°C 2 分保定 →80°C/sec冷却	1.76	比較材
M	昇温 2 分→1050°C 2 分保定 →900°C炉冷（在炉 2 分）→大気放冷	1.94	本発明
N	昇温 2 分→1050°C 2 分保定 →900°C炉冷（在炉 2 分）→50°C/sec	1.93	本発明
O	昇温 2 分→1050°C 2 分保定 →900°C炉冷（在炉 2 分）→80°C/sec	1.80	比較材

【0027】

【表 2】

表 2

符号	磁性 : B8 (T)	磁区制御前鉄損 : w17/50 (W/kg)	磁区制御方法	磁区制御後鉄損 : w17/50 (W/kg)
B	1.91	0.83	レーザー照射	0.73
C	1.92	0.85	レーザー照射	0.75
D	1.91	0.82	レーザー照射	0.70
E	1.91	0.87	レーザー照射	0.77
F	1.90	0.85	溝形成	0.76
H	1.92	0.81	溝形成	0.74
I	1.90	0.83	溝形成	0.77
J	1.90	0.82	レーザー照射	0.71
M	1.94	0.83	溝形成	0.69
N	1.93	0.81	異物打ち込み	0.73

【0028】

【発明の効果】

本発明により、強固なTiC皮膜を極めて密着性良く有する方向性電磁鋼板を工業的に安定に、歩留まり良く製造する事が可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は熱延板のTiC析出物の電子顕微鏡写真であり、(b) は熱延板焼鈍後の鋼板のTiC析出物の電子顕微鏡写真である。

特 2002-332555

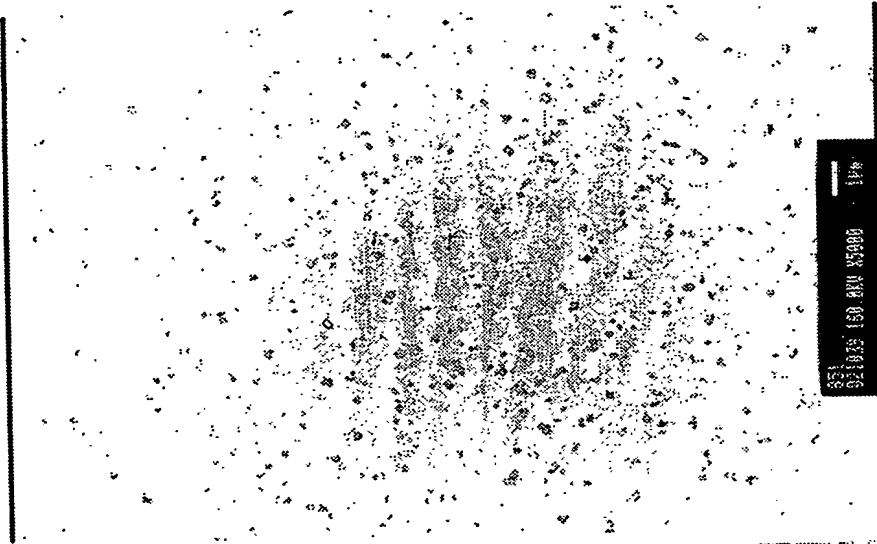
【書類名】

図面

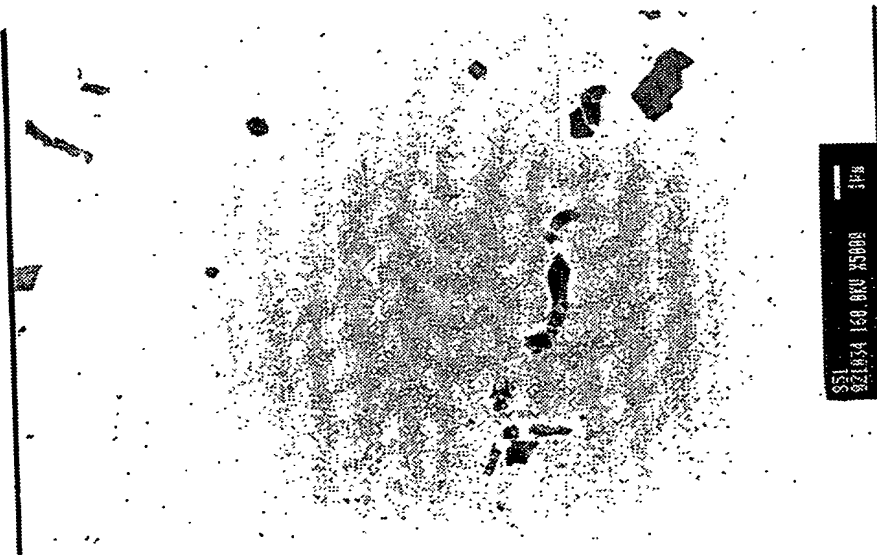
【図 1】

図 1

(b)



(a)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 T i C をインヒビターに用いて方向性電磁鋼板を製造する際の品質バラツキを抑え、安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 T i C をインヒビターに用い、脱炭焼鈍を省略でき、さらに密着性のきわめて良好な T i C 皮膜を形成させる方向性電磁鋼板の製造方法において、熱間圧延後冷間圧延に先立って熱延板焼鈍を 1 1 0 0 ℃ 以下 9 0 0 ℃ 以上で行うことにより、大単重コイル生産の様な工業生産において、二次再結晶および成品磁気特性の均一かつ安定な製造を実現する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町2丁目6番3号
氏 名	新日本製鐵株式会社